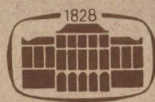


ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

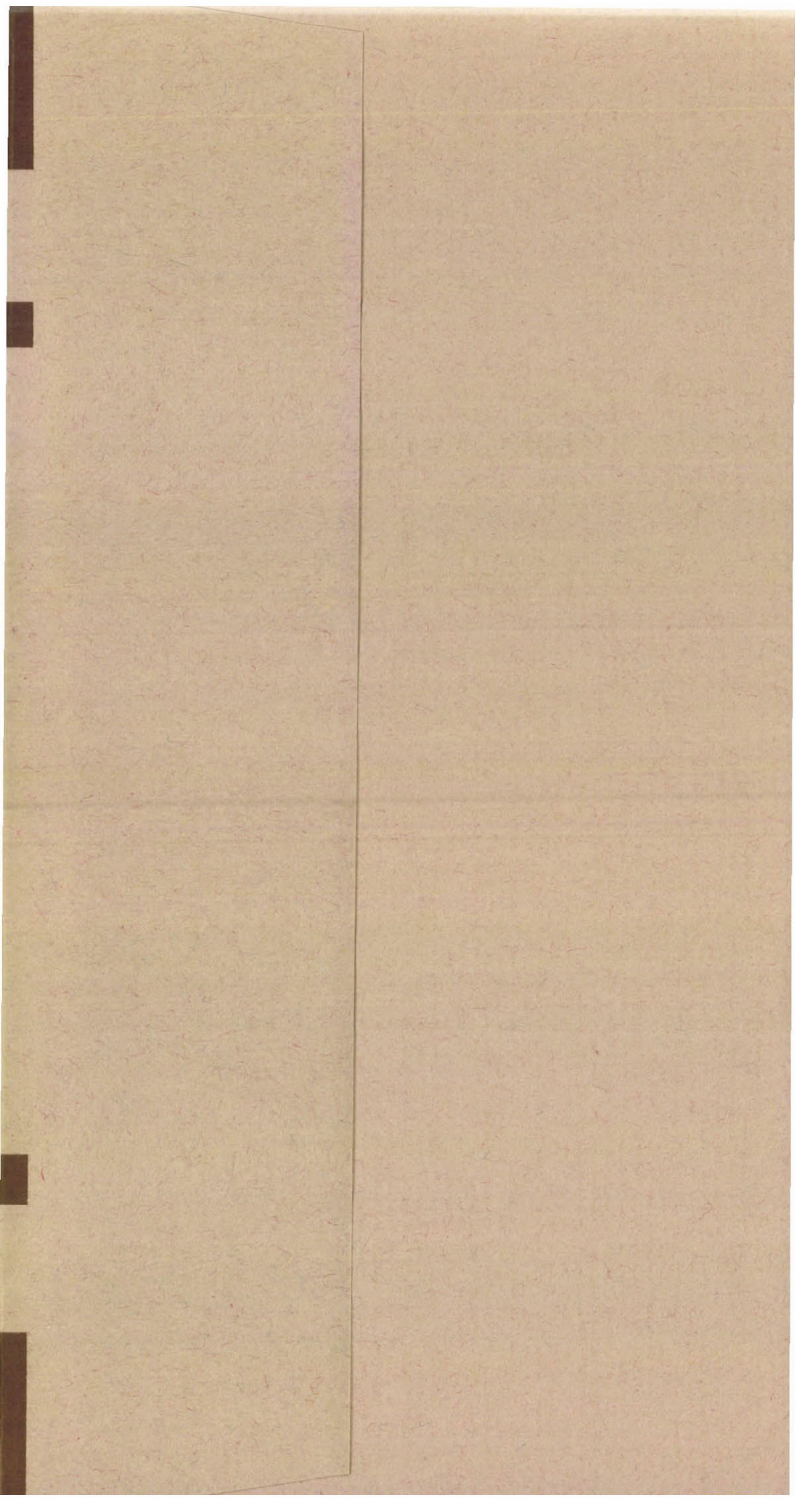
HARGITTAI ISTVÁN

A SZERKEZETI KÉMIA
PERSPEKTÍVÁI



117

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

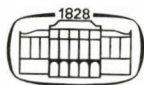
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

HARGITTAI ISTVÁN

A SZERKEZETI KÉMIA PERSPEKTÍVÁI

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1993. NOVEMBER 16.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

Megjelent a Magyar Tudományos Akadémia
támogatásával

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia
1982. évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes
és levelező tagok székfoglalói – önálló kötetben – látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982. számú
állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 6952 3

Kiadja az Akadémiai Kiadó
1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19–35.

© Hargittai István, 1995

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás,
a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás,
valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

TARTALOM

| | |
|---|----|
| Bevezetés | 7 |
| A molekulageometria jelentősége | 10 |
| Visszapillantás | 13 |
| Szerkezetek összehasonlítása | 20 |
| Reprezentációk | 21 |
| Eltérések | 26 |
| Kémiai molekulaalak | 32 |
| Intramolekuláris kölcsönhatások | 34 |
| Intermolekuláris kölcsönhatások | 43 |
| Kristálytervezés | 49 |
| Szupramolekuláris szerkezetek | 52 |
| Irodalom | 55 |

BEVEZETÉS

A kémia nagyrészt szerkezeti kémia. Megfordítva pedig, a szerkezeti kémia a szerkezetek tudományának is része. Erre a kettősségre tanulságos példa a stabilis C_{60} -molekula szerkezetének felfedezése [1].

H. W. KROTO [2] elbeszéléséből tudjuk, hogy milyen jelentős segítséget jelentett számára az a körülmény, hogy ismerte Buckminster Fuller alkotásait, abban, hogy megállapítsa a C_{60} szimmetrikus csapott ikozaéderes szerkezetét. Különösen az Egyesült Államoknak az 1967-es montreali EXPO-ra épített gömb alakú kiállítási csarnoka hatott rá, és emlékezett arra, hogy a sok hatszögű lap között volt néhány ötszögű is. Itt most egy másik, szintén nem kémiai példát mutatok be arra, hogy a hatszögű lapelemek között ötszögűekre is szükség van gömb alak kialakításához. Az 1. ábra gömbje a pekingi Tiltott Város egyik palotáját őrző bronzoroszlán mancsa alatt látható.

A matematikusok számára már Euler óta ismert és megoldott feladat volt gömb alakú szerkezetek kialakítása lapelemekből. Idézem például GASSON *Geometry of Spacial Forms* [3] című könyvének bevezetőjét. A könyv szinte a buckminsterfullerén felfedezésének előestéjén jelent meg: „Kizárólag hatszögű lapokból nem



1. ábra. Hatszögű lapelemek között ötszögűek is találhatók a pekingi Tiltott Város egyik palotáját őrző bronzoroszlán mancsa alatti gömbön (Szerző felvétele)

lehet gömbfelületet kialakítani. Mindig szükség van 12 ötszögű lapra is ahhoz, hogy azután tetszőleges számú hatszögű lappal gömbfelületet alakítsunk ki.”

A csapott ikozaédernek 20 hatszögű lapja van a 12 ötszögű lapon kívül és ez egy archimedesi félszabályos test. Azok a szénvegyületek, amelyek kalitkaszzerű molekuláit 12 ötszög és különböző (egynél nagyobb) számú hatszög alkotja, a fullerének közé tartoznak. A C_{60} -molekula neve buckminsterfullerén.

Természetesen GASSON ezeket a szerkezeteket nem nevezi fulleréneknek, de figyelemre méltó, hogy annyira fontosnak tartja őket, hogy a könyv rövid bevezetőjében részletesen foglalkozik velük. Néhány éven belül kitűnt,

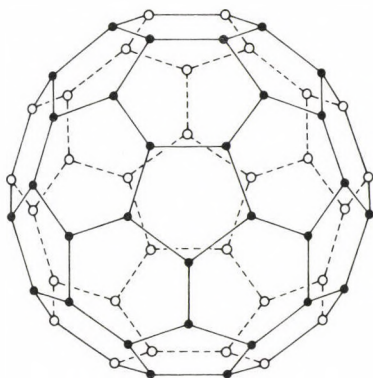
hogy ezeknek a szerkezeteknek milyen óriási jelentőségük van a kémiában. A matematikus GASSON ezt nem is sejti 1983-ban, de közhelynek tűnő megállapításai a szerkezeti kémiára ugyanúgy vonatkoznak, mint a geometriára: „Szerkezeti jellegzetességek mindenütt találhatók. . . . A geometriai szerkezet tanulmányozása egyetemes fontosságú.” Egészítsük ki mindezt KEPLER szavaival: „Ubi materia, ibi geometria” [4].

A MOLEKULAGEOMETRIA JELENTŐSÉGE

A különlegesen stabilis C_{60} -molekula csapott ikozaéderes geometriája évekig csak hipotézis volt. Az anyag felfedezését, összetételének azonosítását hamarosan követte az infravörös spektroszkópiái [5] és magmágneses rezonancia spektroszkópiái [6] bizonyítékok megjelenése. Mindez igazolta a molekula feltételezett alakját és szimmetriáját. A molekulaszervezet végső és teljes bizonyítékát azonban a buckminsterfullerén-molekula geometriai szerkezetének meghatározása jelentette (2. ábra). Az 1. táblázat a különböző módszerekkel meghatározott kötéshosszakat tartalmazza [7—10].

A molekulageometria a molekulát felépítő atommagok relatív helyzetét jelenti. A kémikus számára legjobban ezt az ún. belső koordináták, azaz a kötéshosszak, kötésszögek és forgási szögek fejezik ki.

Bemutatok néhány idézetet annak illusztrálására, hogy milyen fontos a molekulageometria ismerete. FELIX FRANKS [11] írja a polivíz történetéről szóló könyvében: „Egy új kémiai vegyület azonosításában a központi kérdés a molekulaszervezet meghatározása, ami a molekulában az atomok kapcsolódási rendjének, a kötések hosszának és erősségének és a molekula alakjának meghatározását jelenti.”



2. ábra. A buckminsterfullerén, C_{60} , csapott ikozaéderes modellje

FRANKS természetesen azért is hangsúlyozza a molekulaszervezet meghatározásának jelentőségét, mert erre a polivíz esetében soha nem

1. táblázat. A buckminsterfullerén, C_{60} , molekulában meghatározott kötéshosszak (Å)

| Módszer | Év | Szomszédos ötszög és hatszög közös oldala $C(5)-C(6)$ | Két szomszédos hatszög közös oldala $C(6)-C(6)$ |
|---|------|---|--|
| Gázfázisú elektrondiffrakció [7] (1000 K, r_g) | 1991 | 1,458(6) | 1,401(10) |
| Neutronkristallográfia [8] (5 K, r_x) | 1991 | 1,455(12) | 1,391(18) |
| Röntgenkristallográfia [9] (110 K, r_x) | 1992 | 1,445(5) | 1,399(7) |
| <i>Ab initio</i> MO számítások [10] (r_e) | 1991 | 1,45 | 1,39 |

került, és nem is kerülhetett sor, de ilyen irányú törekvések elősegítették volna annak kiderítését, hogy a polivíz nem is létezik.

Egy másik erőteljes megállapítás ROALD HOFFMANNÉ [12]: „A kémiában a legalapvetőbb feladat a molekula geometriai szerkezetének meghatározása, . . . , ami kiindulási pontja annak, hogy megérthessük a molekula összes fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságait.”

MARLIN HARMONY [13] írta nemrég: „A molekula legjellemzőbb tulajdonsága háromdimenziós szerkezete, azaz alkotó atomjainak geometriai elrendeződése. Nem kétséges, hogy a molekulaszerkezetre vonatkozó mennyiségi ismereteink szorosan követték, ha nem vezették, a kémia 20. századbeli fejlődését.”

Következzék most két tömör, de nem kevésbé hatásos megfogalmazás. Az egyik C. A. COULSON-tól [14] származik: „Addig nem értethjük meg egy molekula viselkedését, amíg nem ismerjük szerkezetét, azaz méretét, alakját és kötéseinek a természetét.” A másikat pedig Linus Paulingnak tulajdonítják: Egy kémiai kötés legfontosabb jellemzője a hossza.

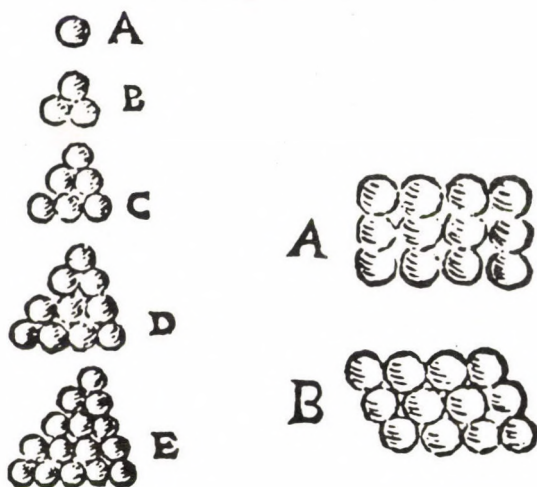
Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a molekulageometria csupán egy a molekulaszerkezet három legfontosabb sajátsága közül. A másik kettő az *intramolekuláris mozgás*, ami az atommagok relatív helyváltoztatása az egyensúlyi helyzetükhöz képest, és az *elektronsűrűség-eloszlás*. Természetesen mindkét sajátság szorosan összefügg a molekulageometriával.

VISSZAPILLANTÁS

A perspektívák nemcsak a jövőt, a múltat is jelentik. Érdekes és hasznos a szerkezeti kémia kezdeteit is áttekinteni. A jelen előadásban csak néhány momentumot említek meg, közöttük egy-egy olyat is, amelyet elfeledtek, vagy esetleg ma más megvilágításban láthatjuk, mint korábban. Meg sem kísérek azonban egy teljes képet összeállítani, vagy akárcsak az abszolút értelemben legfontosabb eredményeket kiválasztani.

JOHANNES KEPLERT már idéztem azzal kapcsolatban, hogy milyen fontosnak tartotta a geometriát. Számomra KEPLER a tudomány történetének egyik legnagyobb alakja, akinek a munkássága az utóbbi időben kezd igazán elismertté válni (és a korábbinál jobban ismertté is azáltal, hogy angolul megjelentetik a munkáit, például a hópelyhekről írottat). KEPLER [15] volt az első, aki foglalkozott a részecskék illeszkedésével a hókristályok tanulmányozása során.

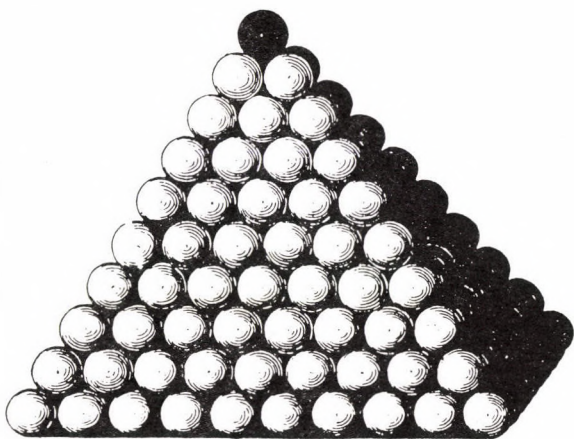
A 3. ábrán idézett rajzai ma is alkalmasak az atomok és ionok illeszkedésének illusztrálására, pedig azok DALTON előtt 200 évvel és a röntgenkristallográfia kezdete előtt 300 évvel készültek. Jól ismertek az ókori görögöknek az atomokra vonatkozó filozófiai elképzelései.



3. ábra. KEPLER magyar bélyegen és modellje [15] szoros illeszkedésű gömbökkel

Elég csak DEMOKRITOSZT (i. e. 460—370) idéznünk: „Semmi sem létezik, csak atomok és az üres tér; minden egyéb csak vélemény” [16].

Megjelent a szoros illeszkedésre vonatkozó elképzelés DALTONnál is (4. ábra), amikor a gázok abszorpcióját tanulmányozta [17].



4. ábra. DALTON modellje szoros illeszkedésű gömbökkel [17]

Szeretném Avogadro törvényének (5. ábra) áttételes szerkezeti vonatkozására felhívni a figyelmet: „Minden gáz egyenlő térfogata, ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson, azonos számú molekulát tartalmaz.” Számunkra, kémikusok számára ez egy magától értetődő, szinte közhelynek számító alaptörvény. BUCKMINSTER FULLER [18] számára azonban Avo-



5. ábra. Avogadro és törvénye olasz bélyegen

gadro törvénye valami mást is jelentett, mégpedig azt, hogy a kémikusok számára a térfogat, a tér nem csupán absztrakció, hanem igazi anyagi valóság.

GAY-LUSSACOT (6. ábra) is idézem, de nem a gáztörvényekkel kapcsolatban. Van egy érdekes megjegyzése [19], amely napjainkban is tanulságos. Ezt írta: „Már nincs messze az a nap, amikor a kémiai jelenségek nagy részét majd kiszámíthatjuk.” Ma ehhez nyilvánvalóan közelebb vagyunk, mint Gay-Lussac idejében, de valószínűleg még ma is távolabb vagyunk ettől, mint ahogy azt Gay-Lussac gondolhatta. Az viszont igaz, hogy a legjobb számítási módszerek ma már a kísérleti módsze-



6. ábra. Gay-Lussac francia bélyegen

rekkel egyenrangú partnerek a szerkezeti kémiai kutatásban. Ezért is olyan kritikus, hogy pontosan tudjuk, melyik módszer milyen információt szolgáltat (l. alább).

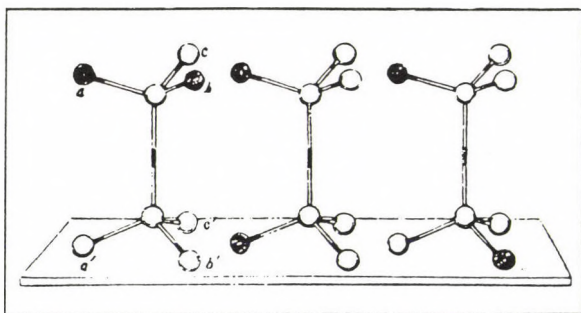
A szerkezeti kémia közvetlen gyökerei Pasteur, van't Hoff és mások jól ismert felfedezéseihez nyúlnak vissza [20]. A szén négy kötésének tetraéderes elrendeződését azonban először EMANUELE PATERNO írta le egy kevésbé ismert palermói folyóiratban [21]. Mivel hipotézisének következményeit nem dolgozta ki, végül is van't Hoff és Le Bel vált híressé ugyanezért a felfedezésért. PATERNO 1869-es cikke nemcsak a tetraéderes szerkezet leírásáért érdekes, hanem azért is, mivel valószínűleg ebben a dolgozatban van szó először arról, amit ma konformációs izomériának nevezünk. A vonatkozó részt itt egy angolra fordított olasz könyv [22] nyomán idézem: „... a szerves vegyületek az elemek atomiságán és különösen a szén tetraatomiságán alapuló konstitúciós elméletének egyik alapelve az, hogy a szénatom négy vegyértékének kémiaiilag azonos funkciója van. Ez az egyenértékűség csak akkor lehetséges, ha csak egyetlen metil-klorid, metil-alkohol stb. létezik. ... Ami a három $C_2H_4Br_2$ izomert illeti, feltéve, hogy valóban léteznek, őket könnyen megmagyarázhatjuk anélkül, hogy különbséget kellene feltételeznünk a szénatom négy vegyértéke között, ... amikor azok a szabályos tetraéder négy csúcsa felé irányulnak. Ily módon az első módosulat-

ban a két brómatom (vagy bármilyen más egy vegyértékű csoport) ugyanahhoz a szénatomhoz kapcsolódik. A többi módosulatban pedig a két brómatom két különböző szénatomhoz kapcsolódik, azzal a különbséggel, hogy az egyik esetben a két brómatom egymáshoz képest szimmetrikusan helyezkedik el, a másik esetben pedig nem ...”

Mindezt jól illusztrálja PATERNÒ [21] eredeti ábrája (7. ábra).

Ami a konformációs analízist illeti, még jó 70 évet kellett várni ahhoz, hogy ODD HASSEL [23] elvégezze és leírja az első konformációs analízist a ciklohexán és származékai elektron-diffrakciós vizsgálata nyomán. Az eredeti norvég nyelvű cikket sokan idézték, de kevesen olvasták, mígnem további negyedszázad múltán a dolgozat angolul is megjelent.

A szerkezeti kémia 20. századbeli fejlődéséből még G. N. LEWIS [24] alapvető felismeréséből



7. ábra. Illusztráció PATERNÒ 1869-es dolgozatából [21]

re emlékeztetek, az elektronpár által kialakított kovalens kötés gondolatára. Az elektronpár/kovalens kötés elképzelés ma is benne van a molekulaszervezet különböző modelljeiben (lásd pl. a vegyértékhéj elektronpár-taszítási VSEPR modellt [25]).

SZERKEZETEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

A szerkezetek összehasonlítása mindig is a kémiai viselkedés értelmezésének és előrejelzésének egyedülállóan gazdag forrása volt. A kémiai tulajdonságok, változásai és a molekulaszervezet egymástól elválaszthatatlanok. Nemrégiben PETER MURRAY-RUST [26] külön is hangsúlyozta az összehasonlítások jelentőségét. Becslése szerint LINUS PAULINGnak a *The Nature of the Chemical Bond* első kiadása [27] idején a 90-es évekre összegyűlt szerkezeti kémiai információknak mindössze 0,01%-a állt rendelkezésére. A szerkezet és kötés közötti összefüggésekre vonatkozó alapvető megállapításai azonban ma is érvényesek.

Azt a triviálisnak tűnő kérdést, hogy mit jelent két vegyület molekuláinak hasonlósága, különösen pedig két szerkezet hasonlósága, egyáltalán nem triviális megválaszolni. MURRAY-RUST [26] ezzel a kérdéssel is foglalkozott. Ebből a szempontból különösen érdekes a sokváltozós statisztikus módszerek alkalmazása. Ezekkel ugyanis eredményesen lehet nagy adathalmazokban is összefüggéseket, törvényszerűségeket keresni a különböző szerkezetek között.

Máris sok eredmény született az adatbázisok alkalmazásából. A legfontosabbak a

Cambridge Crystallographic Database (a Cambridge-i Egyetemen) és az *Inorganic Crystal Structure Database* (a Bonni Egyetemen), valamint a *Protein Data Bank* (Brookhaveni Nemzeti Laboratóriumok) (lásd pl. [26, 28]). Gázfázisú molekulageometriákra az adatbank szerepét a Landolt-Börnstein sorozat három kötete [29] tölti be. A harmadik kötet 1992-ben jelent meg. A három kötet összesen 2900 molekula alapállapotú és esetenként gerjesztett állapotú geometriájának paramétereit tartalmazza.

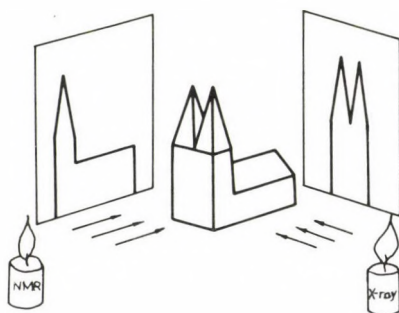
Reprezentációk

Ma már sokféle kísérleti és számítási módszer áll rendelkezésünkre a molekulageometria pontos meghatározására [30]. A kísérleti hiba gyakran kisebb, mint azok az ún. *operációs hatások*, amelyek az eredményekben a különböző módszerek alkalmazásának következményeként okoznak eltéréseket. Ilyen operációs hatások származnak abból, hogy az anyag és az alkalmazott sugárzás közötti kölcsönhatás különböző természetű a különböző fizikai módszerek esetén. Így például a röntgensugár szórását kizárólag az elektronsűrűség-eloszlás okozza. Ezért a röntgendiffrakcióval meghatározott atomtávolság nem atommagtávolság, hanem az elektronsűrűség-eloszlások súlypontjai közötti távolság. Ha az elektronsűrűség-eloszlás gömbszimmetrikus, akkor a súly-

pontja egybeesik a mag helyzetével; általában azonban nem ez a helyzet. Ezzel szemben például az elektrondiffrakció és a neutrontdiffrakció maghelyzetekre vonatkozó távolságokat szolgáltat.

A molekularezgések átlagolása is különbözőképpen történik a különböző fizikai jelenségeket alkalmazó fizikai módszerekben és a molekularezgések is operációs hatások forrása. GRIMMER [31] szemléletesen illusztrálta, hogy a különböző módszerek ugyanarról a szerkezetről, az operációs hatások miatt, különböző, esetenként ellentmondónak tűnő információt szolgáltatnak (8. ábra). Még a kismértékű operációs hatások is fontossá válnak a meghatározási pontosság növekedésével, ezért figyelembevételükre szükség van az igényes összehasonlításokban [30].

Először L. S. BARTELL [32] foglalkozott a molekularezgések hatásával az atom(mag)tá-



8. ábra. Ugyanarról az épületről eltérő információk [31]

volságok meghatározásában. Akkor az elérhető pontosságok ezt az eljárást még nem igazán igényelték. Ma viszont ennek a kérdésnek a kezelése meghatározó a valóban elérhető pontosság szempontjából (l. az *Accurate Molecular Structures* c. könyvet [30]).

Az ún. operációs geometriai paraméterek a kísérleti adatokból közvetlenül származó atom(mag)távolságoknak felelnek meg. Ezeknek a paramétereknek nincs jól meghatározott fizikai tartalmuk. A leggyakrabban előforduló operációs magtávolságok a következők:

r_a : effektív magtávolság, amely közvetlenül az elektrondiffrakciós intenzitásadatok analíziséből kapható. Egyszerűen és jó közelítésben átalakítható r_g távolsággá (l. alább), $r_g \approx r_a + l^2/r_a$, ahol l a közepes rezgési amplitúdó. Összehasonlításokban tehát mindenképpen indokolatlan az r_a paraméter használata; helyesebb r_g -t használni.

r_0 : effektív magtávolság a forgási állandókból; rendszerint, de nem mindig, a rezgési alapállapotra vonatkozik. Erősen függ az izotópösszetételtől. Az egyensúlyi magtávolságtól (r_e) néhány század Å-nyit is eltérhet.

r_s : effektív magtávolság, az atomok izotóphyettesítéses koordinátaiból határozzák meg. Csak enyhén függ az izotópösszetételtől és az egyensúlyi magtávolságtól csupán néhány ezred Å-nyit térhet el.

Pontos fizikai tartalmú magtávolságok:

r_e : az egyensúlyi maghelyzetek közötti távolság a potenciális energiafüggvény minimumában. Kísérletből közvetlenül nem kapható meg. Valamennyi számítási módszer elvileg ezt az egyensúlyi magtávolságot szolgáltatja. Azért csak elvileg, mert a bázisfüggvények megválasztása, az alkalmazott közelítések és számítási módszerek befolyásolhatják az eredményt.

r_g : magtávolságátlag, amely tükrözi az adott hőmérsékleten végbemenő összes rezgések hatását. Ezt a paramétert jó közelítésben közvetlenül előállíthatjuk az elektrondiffrakciós analízisből.

r_α^0/r_z : az átlagos maghelyzetek közötti távolság rezgési alapállapotban; r_α^0 és r_z jelentése azonos; r_z -t a forgási spektrumokból, a rezgési hatásokra korrigált forgási állandókból kapják. r_α az átlagos maghelyzetek közötti távolság adott T hőmérsékleten az összes jelenlévő rezgési állapotokra átlagolva. r_α -t és r_α^0 -t a rezgési hatásokra korrigált elektrondiffrakciós adatokból kapják.

Az r_e egyensúlyi szerkezet a molekulageometria egyértelmű reprezentációja. A kötéshossz másik nagyon jó reprezentációja az r_g , mivel ez a valóságos, a molekularezgésekre átlagolt távolság. Az r_α és r_α^0/r_z távolság kevésbé előnyös kötéshosszak jellemzésére, mivel ez

2. táblázat. Módszerek és távolságok

| Közeg | Módszer | Operációs geometria | Pontos jelen-tésű geometria |
|------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Szilárd | röntgen-diffrakció | „ r ” | r_α |
| | neutron-diffrakció | r_α | r_α |
| Gáz | elektron-diffrakció | r_a | r_g & r_α |
| | forgási spekt-rozkópia | r_0, r_s | r_z |
| Különféle | NMR spekt-rozkópia | r_α | r_α |
| Számítógép | elméleti számítások | „ r_e ” | r_e |

3. táblázat. Különféle tényezők hatása a távolságrepresentációkban

| Reprezentáció | Deformációs mozgás | Hőmérséklet | Izotóp-összetétel |
|------------------|--------------------|-------------|-------------------|
| r_g | + | + | + |
| r_α | — | + | + |
| r_α^0/r_z | — | — | + |
| r_e | — | — | — |

az egyensúlyi maghelyzeteket összekötő irány-ra vetített átlagos távolság. Ugyanakkor az r_α és r_α^0/r_z távolságok a legalkalmasabbak a kö-tésszögek kifejezésére. (Ezzel szemben az r_g távolságokból számított kötésszögnek nincs

pontos fizikai tartalma.) A különböző módszerekkel meghatározható távolságokat a 2. táblázat, az intramolekuláris mozgás hatását a különböző távolságrepresentációkban pedig a 3. táblázat foglalja össze.

Eltérések

Minél kevésbé merev a molekula és minél magasabb a kísérleti hőmérséklet, annál nagyobb az r_g/r_e különbség. Azonban ez a különbség már meglehetősen merev molekulák esetében és még viszonylag alacsony hőmérsékleten is nagyobb lehet, mint a kísérleti hiba. Többféle módszer is ismeretes az r_g távolságnak r_e -be történő átalakítására. Az r_g és r_e értékére néhány példát a 4. táblázat mutat be KUCHITSU nyomán [33].

4. táblázat. Kötéshosszak r_g és r_e reprezentációban KUCHITSU nyomán [33]

| | r_g (Å) | r_e (Å) | $\Delta(r)$ (Å) |
|----------------------------|------------|------------|-----------------|
| CH ₄ C—H | 1,107(1) | 1,0870(7) | 0,020 |
| BF ₃ B—F | 1,3133(10) | 1,3070(1) | 0,006 |
| Cl ₂ CO C=O | 1,184(3) | 1,1766(22) | 0,007 |
| Cl ₂ CO C—Cl | 1,744(1) | 1,7365(12) | 0.008 |

Nemrégiben HARMONY [13] áttekintette azokat a módszereket, amelyekkel a rezgési hatásokat korrigálni lehet a spektroszkópiai adatokban, és a következőt állapította meg: „... fél évszázad spektroszkópiai vizsgálatai után ma már lehetőség van arra, hogy közel r_e jelentőségű kötéshosszakat és kötésszögeket határozzunk meg mérsékelt bonyolult (6—8 nehézatomos) szerves molekulákban.”

Az utóbbi években és várhatóan a jövőben egyre nagyobb számban hasonlítanak össze *kísérletileg* meghatározott és *számított* szerkezeti adatokat. Mivel az adatok eredetétől függően fizikai jelentésük különböző, ezt az összehasonlításban figyelembe kell venni [34]: „Valóban pontos összehasonlításhoz a kísérletileg meghatározott kötéshosszakat csak a megfelelő korrekciók után vethetjük egybe a számítottakkal; ehhez az összehasonlításban felhasznált összes szerkezeti információt közös nevezőre kell hozni.”

Az olyan nagymértékben nemmerev rendszerekben, mint amilyenek például a fémhalogenid-molekulák, az r_g/r_e különbség jóval nagyobb is lehet, mint a 4. táblázatban szereplő példákban. Alkáliföldfémek, a cink és átmene-tifémek dihalogenidjeinek molekulaszervezetét részletesen tanulmányozták elektrondiffrakcióval [35—38]. Ezeknek a vizsgálatoknak egy részében alkalmazták az elektrondiffrakciós és rezgési spektroszkópiai adatok együttes analízisét (l. pl. [39]). Az alkalmazott modell-

5. táblázat. Lineáris MX_2 fémhalogenidek kötэшossza (\AA) különböző reprezentációkban

| MX_2 | ZnBr_2 [38] | MnCl_2 [38] | SrBr_2 [36] |
|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T (K) | 600 | 1000 | 1400 |
| r_g | $2,204 \pm 0,005$ | $2,202 \pm 0,004$ | $2,783 \pm 0,006$ |
| r_x | $2,185 \pm 0,008$ | $2,162 \pm 0,008$ | $2,649 \pm 0,024$ |
| r_e^h | $2,181 \pm 0,005$ | $2,153 \pm 0,005$ | — |
| r_e^{ch} | $2,204 \pm 0,004$ | $2,196 \pm 0,004$ | $2,771 \pm 0,006$ |
| r_e^a | $2,196 \pm 0,005$ | $2,184 \pm 0,005$ | — |
| r_e^M | $2,196 \pm 0,006$ | $2,186 \pm 0,005$ | $2,738 \pm 0,013$ |

potenciáltól és ezen belül az anharmonicitás figyelembevételétől függően még az „ r_e ” reprezentációban ugyanarra a molekulára megadott eredmények között is jelentős eltérések voltak [34]. Ezt a 5. táblázat adatai illusztrálják.

A kísérleti adatokból modellpotenciálok alkalmazásával nyert különböző „ r_e ” távolságok jelentése a következő:

r_e^h : harmonikus közelítés rektilineáris koordinátákkal [39],

r_e^{ch} : harmonikus közelítés körvilineáris koordinátákkal [40],

r_e^a : anharmonikus közelítés [41],

r_e^M : Morse-típusú anharmonikus nyújtási korrekció [42].

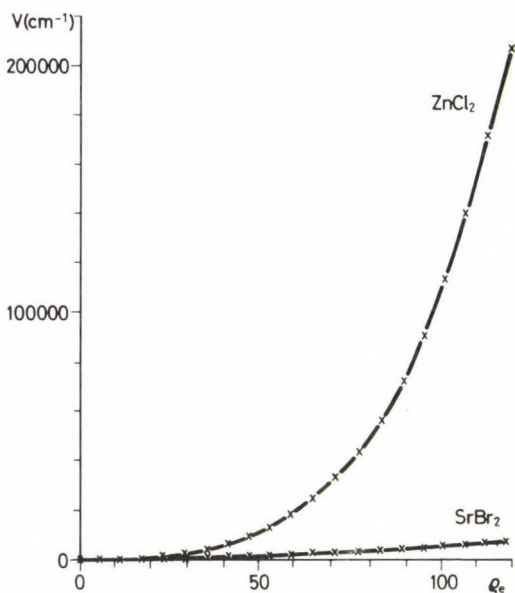
Az 5. táblázatban felsorolt molekulák egyensúlyi szerkezete lineáris, kivéve a SrBr_2 -molekulát, amelyre helyesebb a kvázilineáris megjelölést használni [36, 43, 44]. A 6. táblázat

6. táblázat. Hajlított SiCl_2 és SiBr_2 kötési hossza (\AA) különböző reprezentációkban [45, 46]

| SiX_2 | SiCl_2 | SiBr_2 |
|-----------------|-------------------|-------------------|
| $T \text{ (K)}$ | 1470 | 1470 |
| r_g | $2,089 \pm 0,004$ | $2,249 \pm 0,005$ |
| r_α | $2,084 \pm 0,004$ | $2,244 \pm 0,005$ |
| r_e^h | $2,080 \pm 0,004$ | $2,239 \pm 0,005$ |
| r_e^{ch} | $2,081 \pm 0,004$ | $2,239 \pm 0,004$ |
| r_e^a | $2,076 \pm 0,004$ | $2,227 \pm 0,006$ |

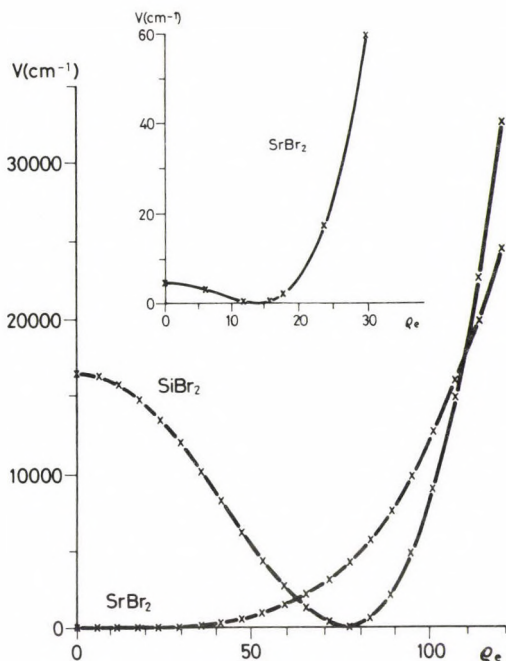
az 5. táblázathoz hasonló adatokat tartalmaz két erősen hajlított egyensúlyi szerkezetű szilícium-dihalogenid-molekulára [45, 46].

A mozgást mindig figyelembe kell venni a molekulageometria egyértelmű meghatározásához. Ezt néhány szimmetrikus háromatomos molekula szerkezetével illusztrálom, mégpedig egy lineáris, egy kvázilineáris és egy hajlított molekula szerkezetével. Az elektrondiffrakciós kísérletből közvetlenül mindhárom esetben hajlított átlagos szerkezetet kapunk. A különbség a hajlító mozgásra vonatkozó potenciális energiafüggvényekben (9. és 10. ábra) jelentkezik [47]. A 9. ábra a ZnCl_2 és SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvényét mutatja be; a lineáris szerkezetnek $\varphi_e = 0^\circ$ felel meg. Mind a két molekula esetében a potenciális energia minimuma a lineáris szerkezethez tartozik, de míg a ZnCl_2 meredeken emelkedő görbéje a lineáris konfiguráció környezetében egyértelműen lineáris egyensúlyi szerkezetre



9. ábra. Hajlítási potenciálfüggvények összehasonlítása: a lineáris ZnCl_2 molekula és a SrBr_2 molekula lineáris modellje [47]

utal, a SrBr_2 potenciális energiafüggvénye feltűnően lapos. A 10. ábrán a SiBr_2 és ismét a SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvénye látható. A SiBr_2 magas gátja a lineáris konfigurációban azt jelenti, hogy ez a molekula hajlított egyensúlyi konfigurációjú. A SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvényét az egyensúlyi konfiguráció közvetlen környezetében nagyobb felbontásban vizsgálva láthatjuk, hogy egy kis gát itt is jelentkezik a lineáris szerkezetben. Ez a gát olyan kicsi, hogy alatta



10. ábra. Hajlítási potenciálfüggvények összehasonlítása: a hajlított SiBr_2 molekula és a SrBr_2 molekula hajlított modellje [47]

narad a rezgési alapállapot energiaszintjének: ilyen szerkezetet nevezünk kvázilineárisnak. A kvázilineáris szerkezetek jellegét illetően a kísérleti és számítási eredmények teljes összhangban vannak.

KÉMIAI MOLEKULAALAK

Bár az egyensúlyi szerkezet a molekulageometria legeggyértelműbb reprezentációja, nem minden esetben a legcélszerűbb ezt a reprezentációt alkalmazni. Valóságos molekulák igazi reakciókban nagyon kevés időt töltenek az egyensúlyi szerkezettel vagy attól csak kevésbé eltérő szerkezettel jellemzett állapotban. Különösen érvényes ez a nagy amplitúdójú mozgást végző molekulákra. R. D. LEVINE [48] a dinamikus sztereokémia feladatául jelölte meg a molekulák *kémiai alakjának* leírását. LEVINE fizikai és kémiai molekulaalakot különböztet meg. A kísérleti és számítási molekulaszervezet-meghatározások részleteinek értelmezésében és az eltérések megértésében a kétféle molekulaalak jelentésének különbözőségét kell figyelembe venni. A kémiai molekulaalak jellemzi azt, hogy a reakciókészség hogyan függ a reagáló partnermolekulák irányítottságától és távolságától. A fizikai molekulaalak pedig inkább a merev térkitöltő modellnek felel meg.

A Levin-féle kémiai molekulaalak összhangban van azzal, ahogy LEGON [49] a molekulafelismerés jelenségét jellemzi. LEGON szerint a molekulafelismerés egy molekula adott részének a kölcsönhatását jelenti egy másik molekula bizonyos részével. A két rész kölcsönö

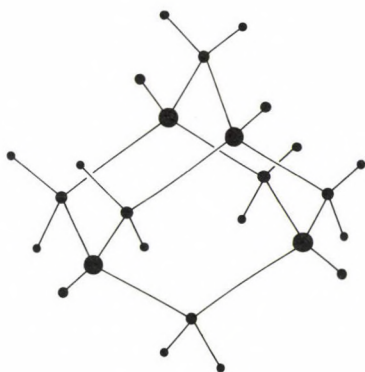
irányítottságának és egymástól való távolságának meghatározó szerepe van a kölcsönhatásban.

LEGON [49] hangsúlyozza, hogy a molekula-felismerés megértéséhez ismernünk kell az intermolekuláris kölcsönhatások természetét és azt is, hogy a kölcsönhatási energia hogyan változik a részt vevő molekulák kölcsönös irányítottságával és távolságával. Különösen nagymolekulák esetében a kölcsönhatás létrejöttéhez szükség lehet kisebb-nagyobb *intra*-molekuláris geometriai változásokra. Ilyen esetben alapvető kérdés ezeknek a változásoknak az energiaára. A molekulafelismerés tanulmányozásában, ahol is két molekula kölcsönhatásáról van szó, alapvető feladat az intramolekuláris szerkezeti változások felderítése és megértése.

INTRAMOLEKULÁRIS KÖLCSÖNHATÁSOK

A geometriai változásokon keresztül az intramolekuláris kölcsönhatások legkülönbözőbb eseteit lehet tanulmányozni. Így például sokat megtudhatunk a szerkezet és kötés összefüggéseiről a ligandcsere szerkezeti következményeinek vegyületek sorozataiban történő meghatározásával. Erre itt csupán egyetlen példával utalok, amely az adamantánmolekula C—C kötéshosszának változása a fluorhelyettesítés következményeként. Az adamantánt, $C_{10}H_{16}$ [50] és perfluor-adamantánt, $C_{10}F_{16}$ [51], magas szimmetriája, T_d , miatt csak egyféle C—C kötés jellemzi és ezt elektromondiffrakcióval nagyon pontosan meg lehet határozni (11. ábra). A kismértékű, de egyértelműen meghatározott kötéshossz-növekedés a fluorligandum elektronszívó hatásával magyarázható.

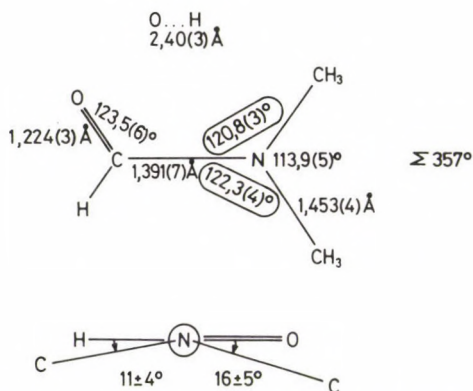
Az előbbi példában kötésen (C—F) keresztül nyilvánul meg olyan kölcsönhatás, amelynek érzékelhető geometriai következményei voltak. Ezeknek a kölcsönhatásoknak az erőssége széles skálán változhat. Azok a kölcsönhatások, amelyek nem kötéseken keresztül valósulnak meg, általában viszonylag gyengék. Igen gyenge, téren keresztül ható intramolekuláris kölcsönhatást tételezhetünk fel, éppen a



| $r_g(\text{C}-\text{C})$ | |
|------------------------------|-------------------------------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | $1,542 \pm 0,002 \text{ \AA}$ |
| $\text{C}_{10}\text{F}_{16}$ | $1,560 \pm 0,003 \text{ \AA}$ |

1. ábra. Az adamántán [50] és perfluor-adamántán [51] modellje és C—C kötéshossza

geometriai következmények jelentkezése alapján, az *N,N*-dimetil-formamid-molekulában [52] (12. ábra). Érzékelhető különbséget találunk a kétféle (O)C—N—C kötésszög között. A C=O kötéshez képest *syn* kötésszög valánivel kisebb, mint a másik kötésszög. A C=O...H—C nemkötő távolság $2,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$, ami bizonyos mértékű vonzó kölcsönhatásra utal, bár ahhoz ez a távolság túl nagy, hogy hidrogénkötésnek tekintsük. Ugyanakkor másképp a formamidmolekulával [53] való összehasonlítás alátámasztja valamelyes O...H kölcsönhatás jelenlétét a dimetilszármazék molekulájában. A formamidmolekulában O...H kölcsönhatásról nem lehet szó és a



12. ábra. Az *N,N*-dimetil-formamid molekula geometriája [52]

C=O kötés valamivel rövidebb, 1,212(2) Å az N—C=O kötésszög pedig nagyobb 125,0(4)°, mint az *N,N*-dimetil-formamidban. Még rövidebb O...H távolság utal O...F nemkötő kölcsönhatásra az *N,N*-dimetil acetamidban (2,21 Å) [54] és az *N*-metil-acetamidban (2,33 Å) [55] nagy bázissal végzett *ab initio* számítások szerint (az itt megadott O...H távolságokat a közölt geometriákból számítottuk ki).

Az **Eltérések** című egyik előző fejezetben hangsúlyoztuk annak fontosságát, hogy igéyes összehasonlításokban a geometriai paramétereket hoztuk fizikai tartalmuk szerint közös nevezőre az összehasonlítás előtt [34]. Van azonban olyan esetek, amikor a szerkezet adatokat további korrekciós eljárások nélkül közvetlenül is összehasonlíthatjuk. Ilyen ese

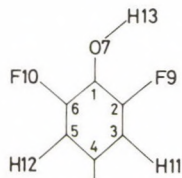
például az, amikor változásokat keresünk egyes szerkezeti jellegzetességek alakulásában, vagy a kérdés az, hogy megjelennek-e bizonyos törvényszerűségek viszonylag nagyszámú szerkezet adataiban. Különösen szerencsések azok az esetek, amikor az adatokat mind ugyanazzal a módszerrel határozzuk meg, ugyanabban a laboratóriumban. Így például a 7. táblázat a 2-fluor-fenol [56], 2,6-difluor-fenol [56] és a tetrafluor-hidrokinon [57] geometriai paramétereit tartalmazza laboratóriumunkban végzett elektrondiffrakciós vizsgálat nyomán.

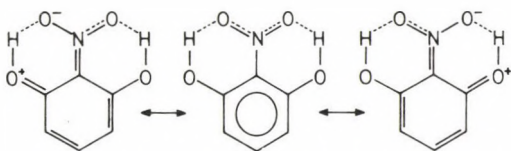
Ezekben a molekulákban több geometriai jellegzetesség is az intramolekuláris hidrogénkötés következményének tekinthető. Megfigyelhető olyan tendencia is, amely szerint a hidrogénkötés erőssége a 2-fluor-fenoltól a tetrafluor-hidrokinon felé haladva nő. Ugyanakkor gyakorlatilag nem figyeltünk meg semmi olyan geometriai jelzést a 2,6-difluor-anilinban és a 2-fluor-anilinban [58], ami hidrogénkötés kialakulására utalt volna ezekben a molekulákban.

Erős intramolekuláris hidrogénkötést jelez a 2-nitro-rezorcín [59, 60] és a 2-nitro-fenol [61] geometriája. Jelentős kötéshosszváltozásokat figyeltünk meg ezekben a molekulákban a fenolmolekulához [62] és a nitro-benzol-molekulához [63] képest. Ezek a változások jól értelmezhetők erős, rezonancia által segített hidrogénkötés kialakulásával. Több kristályos molekulaszervezetben is megfigyeltek ehhez ha-

7. táblázat. Fluor-fenolok molekulaszervezete

| | 2-Fluor-fenol [56] | 2,6-Difluor-fenol [56] | Tetrafluor-hidrokinon [57] |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $H_{13} \cdots F_9$, Å | $2,125 \pm 0,055$ | $2,054 \pm 0,079$ | $2,015 \pm 0,069$ |
| $O_7 \cdots F_9$, Å | $2,735 \pm 0,022$ | $2,715 \pm 0,067$ | $2,657 \pm 0,054$ |
| $\angle C-O-H$, (°) | $101,9 \pm 3,9$ | $96,7 \pm 4,2$ | $98,2 \pm 2,4$ |
| $r(C_2-F_9)$, Å | $1,353 \pm 0,012$ | $1,358 \pm 0,056$ | $1,350 \pm 0,012$ |
| $r(C_6-F_{10})$, Å | — | $1,346 \pm 0,048$ | $1,343 \pm 0,013$ |
| $\angle C_3-C_2-F_9$, (°) | $120,3 \pm 4,8$ | $120,1 \pm 2,3$ | $122,1 \pm 1,7$ |
| $\angle C_5-C_6-F_{10}$, (°) | — | $118,5 \pm 3,8$ | $119,6 \pm 0,9$ |
| HO-dőlés (°) | $-0,7 \pm 4,0$ | [0] | $2,1 \pm 1,2$ |
| $r(C_1-O_7)$, Å | $1,378 \pm 0,010$ | $1,362 \pm 0,036$ | $1,353 \pm 0,009$ |
| $\angle O_7-H_{13} \cdots F_9$ (°) | $120,8 \pm 4,5$ | $127,1 \pm 5,1$ | $123,8 \pm 2,9$ |
| $\angle C_2-F_9 \cdots H_{13}$ (°) | $79,0 \pm 1,7$ | $77,7 \pm 3,3$ | $80,2 \pm 1,6$ |



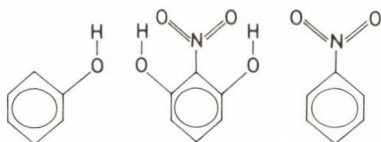


13. ábra. A 2-nitro-rezorcín rezonanciaszerkezetei

sonló jelenséget és maga az elnevezés is GASTON GILLITől és munkatársaitól származik [64]. A 13. ábra bemutatja a 2-nitro-rezorcín azon rezonanciaszerkezeteit, amelyekről feltételezhető, hogy jelentős szerepük van a létrejövő molekulaszerkezet kialakításában. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a 2-nitro-rezorcín-molekulában a $\text{N}=\text{O}$ kötések hosszabbak, a $\text{N}-\text{C}$ kötés pedig rövidebb, mint a nitro-benzolban, a $\text{C}-\text{O}$ kötések ugyancsak rövidebbek, az $\text{O}-\text{H}$ kötések pedig hosszabbak, mint a fenolban. Az elektrondiffrakciós kísérleti adatok analíziséből származó paramétereket a 8. táblázat tartalmazza, a 9. táblázatban pedig a változásokat szemléletesen tükröző paraméterkülönbségeket gyűjtöttük össze. Ebben a táblázatban nemcsak az elektrondiffrakciós eredményeket, hanem a mindhárom molekulára végzett ab initio molekulapálya-számítások eredményeit is feltüntettük. Az összehasonlításokra vonatkozó korábbi megjegyzéseinkkel összhangban, mivel nem azonos fizikai jelentésű paraméterekről van szó, nem magukat a paramétereket hasonlítjuk össze, hanem csupán különbségeiket. Ezeket a

8. táblázat. Elektrondiffrakcióval meghatározott geometriák r_g kötéshosszak (Å) és kötésszögek (fok)

| Paraméter | Fenol [62] | 2-Nitro- rezorcín [59] | Nitro-benzol [63] |
|--------------|---------------|------------------------------|----------------------|
| H—O | 0,958(3) | 1,038(15) | — |
| O—C | 1,381(4) | 1,354(4) | — |
| (O)C—C(N) | 1,399(3) | 1,426(5) | 1,400(3) |
| (O)C—CH | 1,399(3) | 1,393(4) | 1,396(3) |
| H—O—C | 106,4(17) | 116(3) | — |
| O—C—C(N) | 121,2(12) | 122,8(7) | — |
| (N)C—C(O)—C | 121,6(2) | 120,4(5) | 117,7(3) |
| OC—C(H)—CH | 118,8(2) | 118,3(5) | — |
| CO-dőlés (°) | +2(1) | +2,9(5) | — |
| O—N | | 1,239(3) | 1,223(3) |
| N—C | | 1,449(7) | 1,486(4) |
| O—N—C | | 119,3(3) | 117,3(1) |
| N—C—C | | 120,5(4) | 117,4(2) |
| C—C(N)—C | | 119,1(7) | 123,4(3) |
| | | 120,4(5) | 117,7(3) |



különbségeket úgy tekinthetjük, hogy azok gyakorlatilag függetlenek mindazoktól az operációs problémáktól, amelyek hatásait a paraméterek abszolút értéke természetesen tartalmazza.

Külön szeretném hangsúlyozni, hogy a kvantumkémiai számításoknak a 2-nitro-rezorcín [59] és a 2-nitro-fenol [61] vizsgálatá-

9. táblázat. Fenol/2-nitro-rezorcín geometriai változások

| Paraméterváltozás | ED kísérlet | Számított MP2(FC)/6-31 G* |
|-------------------|-------------|------------------------------|
| O—C | −0,027 | −0,024 |
| (O)C—C(N) | +0,027 | +0,028 |
| (O)C—CH | −0,006 | −0,001 |
| O—C—C(N) | +1,6 | +1,9 |
| C—C(O)—C | −1,2 | −1,4 |
| CO-dőlés | +1 | +1,2 |

Nitro-benzol/2-nitro-rezorcín geometriai változások

| Paraméterváltozás | ED kísérlet | Számított MP2(FC)/6-31 G* |
|-------------------|-------------|------------------------------|
| C—C(N) | +0,026 | +0,033 |
| (O)C—CH | −0,003 | −0,001 |
| (N)C—C(O)—C | +2,7 | +0,8 |
| O—N | +0,016 | +0,011 |
| N—C | −0,037 | −0,032 |
| O—N—C | +2,0 | +2,0 |
| N—C—C | +3,1 | +1,3 |
| C—C(N)—C | −4,3 | −2,6 |

ban lényegesen eltérő szerep jutott. A 2-nitro-rezorcín magas szimmetriájú molekula (C_{2v}) és az elektrondiffrakciós módszer egyértelműen meghatározta a geometriáját. A kísérlet [59] és az utóbb elvégzett számítások [60] nyomán kapott elméleti szerkezetek összehasonlításának elősorban a megfigyelt szerkezeti változások alátámasztása szempontjából volt jelentősége. Más a helyzet a 2-nitro-fenollal. Ennek az alacsonyabb szimmetriájú molekulának a

geometriáját csupán elektrondiffrakcióval nem lehetett volna egyértelműen meghatározni. A szerkezetanalízisben az elektrondiffrakciót és a számításokat egymást kiegészítve alkalmaztuk, amennyiben a számításokból nyert bizonyos információt mint feltételezést, beépítettünk az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisbe. Ezek a feltételezések, az előbbieken már részletesen tárgyalt okok miatt, sohasem maguk a paraméterek, hanem mindig csak paraméterkülönbségek voltak, így például a benzolgyűrű C—C kötéshosszai közötti különbségek. A két módszer összehangolt és ily módon megvalósított alkalmazása sikeres volt és megbízható eredményre vezetett [61]. A 2-nitrofenolban a 2-nitro-rezorcinhoz hasonlóan erős és rezonancia által elősegített intramolekuláris hidrogénkötést találtunk.

INTERMOLEKULÁRIS KÖLCSÖNHATÁSOK

A legutóbbi időkig a krisztallográfusok széleskörűen feltételezték azt, hogy egy molekula szerkezete a gázfázisban (szabad molekula) és kristályos fázisban azonos. A szerkezetmeghatározás módszereinek fejlődésével azonban egyre komolyabban lehet és kell foglalkozni a gáz/kristály molekulaszervezeti különbségekkel [65]. E különbségek meghatározásával a kristályban fellépő intermolekuláris kölcsönhatásokra vonatkozó egyértelmű információhoz jutunk. Itt is hangsúlyoznom kell azt, hogy, mint minden más szerkezeti összehasonlításban, a gáz-kristály adatok egybevetésénél is csak akkor tekinthetjük a különbségeket valódi szerkezeti hatások következményének, ha már megszabadítottuk az adatokat az operációs effektusoktól. Így például, az elektron-diffrakciós r_g kötэшosszak és a röntgendiffrakciós „ r_α ” kötэшosszak összehasonlításánál nagy körültekintésre van szükség. A röntgendiffrakciós mérésből közvetlenül nem az r_α távolságnak megfelelő átlagos *maghelyzetek* közötti távolság adódik, hanem az elektronsűrűség-eloszlás súlypontjai közötti távolság. Minél jobban eltér a részt vevő atomok elektronsűrűség-eloszlása a gömbszimmetrikustól, annál jobban eltér a röntgendiffrakciós adatok-

ból közvetlenül nyert „ r_α ” távolság a valóságos, a maghelyzeteknek megfelelő r_α távolságtól. Ha azonban az adatokat korrigáljuk ezzel az ún. aszferikus effektussal (ezt az egyébként értékes kis szögű intenzitásadatok elhagyásával tehetjük meg), akkor, más szükséges korrekciókat is elvégezve (hőmozgás), már r_α -ra vonatkozóan is megbízhatónak tekinthetjük a röntgendiffrakciós eredményeket. A kötéstávolságokat tekintve az r_g/r_α összehasonlítás még nem adhat kielégítő eredményeket, de a kötésszögek számára, amelyek lényegében távolságarányokat tükröznek, ezzel lényegében már biztosítottuk a feltételeket az igényes összehasonlításhoz.

A szerkezeti változások között a konformációs változások a viszonylag legkisebb, a kötéshosszváltozások pedig a viszonylag legnagyobb energiaigényűek. A kettő között vannak a kötésszögváltozások. Figyelembe véve ezeket az energiaigényeket, a gáz/kristály összehasonlításban elsősorban konformációs változásokra és legkevésbé kötéshosszváltozásokra számíthatunk a kristályban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások következtében. Becslések szerint [66] egy szénláncban a C—C kötés 0,1 Å-mel történő megnyújtásához 15 kJ/mol energia szükséges, a C—C—C kötésszög 10°-kal történő deformálásához 5 kJ/mol, végül pedig a forgási szög 15°-os megváltozásához 1 kJ/mol. Ezek természetesen csupán hozzávetőleges értékek, de jól jellemzik az ará-

nyokat. Az előbbi energiamennyiségek összemérhetősége azt is jól érzékelteti, hogy a geometriai változások nem egymástól függetlenül jelentkeznek. Így például 1,2-dihalogén-etánmolekulák belső forgása során nemcsak a forgási szög, de a $C-C-X$ kötésszög is megváltozik [67]. A konformációs és kötéskonfigurációs változásokat a teljes szerkezetrelaxáció keretében helyes vizsgálni és ez a szemlélet bizonyos pontossági követelményeken túl elengedhetetlen. Ezt azért is fontos hangsúlyozni, mivel a legkorábban felismert gáz/kristály szerkezeti eltérések a konformációs viselkedésre vonatkoztak. Ma már tudjuk, hogy ezek sohasem jelentkeznek önmagukban. A kérdés csak az, hogy mekkora a többi változás és rendelkezésre állnak-e megfelelő eszközök a meghatározásukra.

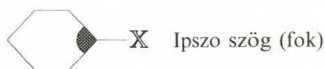
Ma már van néhány jól dokumentált példa a gáz/kristály szerkezeti eltérésekre. Ezek első sorban a kristályban kialakuló intermolekuláris hidrogénkötéseknek és más intermolekuláris kölcsönhatásoknak a következményei. Itt jegyzem meg, KITAIGORODSKII [68] nyomán, hogy a gáz/kristály összehasonlítás mellett a kristálybeli intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozásának fontos eszköze még az ugyanabban a kristályban található, de kristallográfiailag független molekulák szerkezetének összehasonlítása és a különböző polimorf módosulatok kristályos molekulászerkezetének összehasonlítása. KITAIGORODSKII előrelá-

tására jellemző, hogy ezzel a problémával már akkor foglalkozott, amikor még általános volt az a nézet, hogy nincs molekulaszervezeti különbség a szabad és kristályos molekula között. Eredetileg maga KITAIGORODSKII is ezt a nézetet vallotta, de volt ereje ahhoz, hogy nézeteit az újabb eredmények hatására megváltoztassa. Az *Acta Chimica Hungarica — Models in Chemistry* a közelmúltban egy reprezentatív „*Molecular Crystal Chemistry*” című különszámmal [69] tisztelgett KITAIGORODSKII emlékének.

Az elmúlt években benzolszármazékok kristályos és gázfázisú vizsgálatával megállapítottuk [70], hogy a szubsztituensnél levő gyűrűn belüli szög (ipszo szög) a kristályos molekulában sok esetben valamivel kisebb, mint a gázfázisú, szabad molekulában (10. táblázat).

A kristályban az intermolekuláris kölcsönhatások kedveznek a kinoidális formák kialakulásának és ezért csökken az ipszo szög a gázfázisúhoz képest. Ezeknek a formáknak a jelenléte erősíti a dipólus/dipólus kölcsönhatásokat és adott esetekben az intermolekuláris hidrogénhidakat, mivel növeli a szubsztituensek (NH_2 , OH stb.) protonjának savasságát. Gyengébb intermolekuláris kölcsönhatások esetén nem sikerült gáz/kristály különbséget kimutatni (*p*-xilén, fluor-benzol, *p*-diklór-benzol, *p*-dibróm-benzol). A 10. táblázat szerkezeteitől jelentősen eltérő kristályszerkezetű a *p*-NC—C₆H₄—CN, amelyben az intermoleku-

10. táblázat. Néhány benzolszármazék-molekula ipszo szöge gázfázisban(szabad molekula) és kristályban^a



| Vegyület | Szabad molekula | Kristályos molekula |
|--------------------------|-----------------|---------------------|
| Benzonitril | 121,9(3) | 121,1(2) |
| Tereftaloil-nitril | 122,2(2) | 121,3(2) |
| Nitro-benzol | 123,4(2) | 122,7(1) |
| <i>p</i> -Fenilén-diamin | 119,8(2) | 117,9(1) |
| Fenol | 121,6(2) | 120,2(2) |
| Hidrokinon | 120,7(2) | 119,7(3) |
| Floroglucin | 122,4(2) | 121,4(3) |

^a Hivatkozásokat l. [70]

láris kölcsönhatások töltésátvitelként jelentkeznek inkább, mint dipólus/dipólus kölcsönhatásként. Ebben az esetben az ipszo szög a kristályos molekulában valamelyest nagyobb, mint a gázfázisú szabad molekulában.

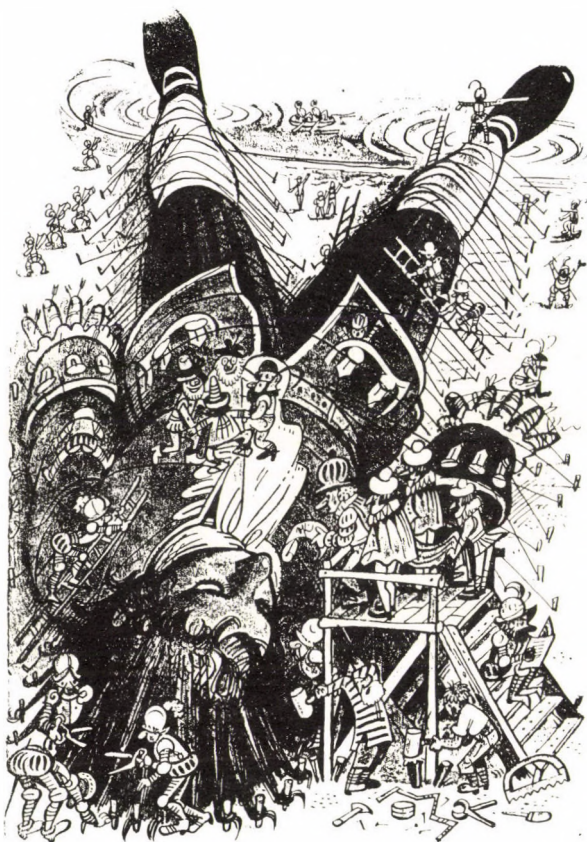
A molekulaszerkezeti változások meghatározása és értelmezése nemcsak a kristálybeli intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozása szempontjából fontos. Nagy jelentőségű ismeretekhez juthatunk ezáltal a gyakran fiziológiailag is fontos nagymolekulák szerkezete és viselkedése közötti összefüggés megértésében is. A molekulaalak, molekulafelismerés és a szerkezeti változások energiaára egymással szorosan összefügg, amint erre már utaltunk. Természetesen még ma is sokkal részletesebben tudjuk tanulmányozni a viszonylag kisebb

molekulákat, mint a nagy biológiai molekulákat. Amikor azonban a kémiai kutatásban szokásos megközelítés szerint a nagymolekulát kisebb egységekből építjük fel modellünkben, megint csak számolni kell az esetleges szerkezeti változásokkal és energiaigényükkel.

Ennek a résznek a befejezéseként megemlítem HARGITAI MAGDOLNA és JANCsó GÁBOR [71] munkáját, amelyben szervesen, meg lehetőségesen ionos vegyületek gázfázisú molekulaszerkezete és kristályos fázisuk szerkezete között állapítanak meg összefüggéseket. Egyes fémhalogenidek gőzében mind monomer, mind pedig dimer molekulák előfordulnak, míg más fémhalogenidek gőzében csak a monomer figyelhető meg. A dimerek akkor nem jelentkeznek, ha a dimer molekula a kristályos szerkezetben nem képzelhető el valamilyen körülhatárolható egységként. Ugyanakkor, ha a dimer molekulák valamilyen körülhatárolható egységként már a kristályos szerkezetben felismerhetők, a gőzben csak akkor jelentkeznek megfigyelhető mennyiségben, ha a dimer párolgáshője a monomer párolgáshőjénél csak kevesebb mint 10 kcal/mol-lal nagyobb.

KRISTÁLYTERVEZÉS

A molekulakristály a molekulafelismerés példája *par excellence*. Benne a kémiai tényezők és a geometriai kényszer együttesen alakítja ki a molekulák végtelen, periodikus hálózát. Az előbbiekben már láttunk példát arra, hogy a molekulailleszkedés különbözősége a kristályszerkezetben milyen molekulaszervezeti változásokat okozhat. A kristályszerkezet és ezen belül a molekulák egymáshoz való illeszkedésének meghatározása és értelmezése az intermolekuláris kölcsönhatások szempontjából előfeltétele azon cél megvalósításának, hogy előre elképzelt tulajdonságokkal bíró kristályokat tervezzünk [72]. A kristálytervezésben meghatározó szerepet játszik a gyenge kölcsönhatások helyes értelmezése a molekulaszervezeti változásokban. Fontos tehát a pontosság növelése és a meghatározott geometriai információ fizikai tartalmának tisztázása ahhoz is, hogy az eredményekből a kristálytervezéshez szükséges ismeretekhez juthassunk. A kristálytervezésben, és általánosabban is, új anyagok tervezésében, a szerkezeti kémia eredményessége mellett szeretném felhívni a figyelmet az új anyagokkal szemben támasztott változó követelményekre is. A legutóbbi



14. ábra. Illusztráció az összegződő hatásokról Jeffrey és Saenger ötlete nyomán [74], V. Kubasta rajza [75]

időkben különösen előtérbe került a természetbarát új anyagok tervezésének igénye [73].

A gyenge kölcsönhatások körében valószínűleg az intermolekuláris hidrogénkötés a leg-

fontosabb és a legtöbbet tanulmányozott. Ezeknek a külön-külön gyenge kölcsönhatásoknak egymást erősítő összegző hatását illusztrálja Gulliver példája a törpék országában (14. ábra).

A kristály- és molekulaszervezet-kutatás és a kristálytervezés minden sikere ellenére továbbra sem tudjuk csupán a szabad molekula szerkezete alapján, és még kevésbé csupán az adott vegyület összetétele alapján megjósolni a kristályszerkezetet. A *Nature* szerkesztője, MADDOX [76] szerint „Kész botrány, hogy mindmáig képtelenek vagyunk megmondani még a legegyszerűbb kristály szerkezetét is csupán a kémiai összetétel alapján.” Ugyanakkor nagy reményekre jogosítanak fel azok az eredmények, amelyeket az utóbbi időben a molekulaszerveződés törvényszerűségeinek feltárásában a szerkezeti kémiai adatbankok segítségével elérnek [77].

SZUPRAMOLEKULÁRIS SZERKEZETEK

A molekulakristály nem az egyetlen példája a molekulaszerveződésnek. Az élő szervezetben is vannak különböző kiterjedtségű molekulaszerveződések [78]. Ezeknek a molekulaszerveződéseknek a megértésében fontosak a legegyszerűbb molekuláktól az egyre bonyolultabb rendszerekre vonatkozó szerkezeti ismeretek. Korábban elsősorban a szervetlen kémikust érdekelték a két- és háromdimenziós kiterjedt hálózatok (l. pl. [79]), míg manapság ezek a szerves kémia egyik központi kérdésévé is váltak [80]. Itt megint csak a legkülönbözőbb jellegű és fokozatú gyenge kölcsönhatások játszanak döntő szerepet. Ahogyan JEAN-MARIE LEHN [81] mondta: „A szupramolekuláris kémiában a molekulákat intermolekuláris kölcsönhatások kapcsolják össze szupermolekulákká, ahhoz hasonlóan, ahogyan az atomokat kovalens kötések kapcsolják össze molekulákká.” Teljes analógia van tehát a kovalens kötésekkel összekapcsolt atomokból álló molekula és az intermolekuláris kölcsönhatásokkal összekapcsolt szupermolekula között [82]. Az előbbiekkal összhangban, a molekula felismerés LEHN [83] szerint a molekulasz szerkezeti információ (molekuláris) tárolása és (szupramolekuláris) érvényesülése. A szupra

molekuláris kémia a szerkezeti kémia számára ma igazi frontvonalbeli kutatási terület. A molekulakristályt is tekinthetjük szupermolekulának és valójában a molekulakristály egyszerű szélső eset ebből a szempontból. A szabad molekula és a molekulakristály összehangolt és összehasonlító vizsgálata méltó feladat és megoldása ma már elérhető közelségbe került. A nagyobb komplexitású szupermolekulák szerkezete pedig újabb kihívást jelent a ma és a holnap szerkezeti kémikusa számára.

IRODALOM

1. HARGITTAI I.: *Per. Mineral.*, **61**, 100 (1992).
2. KROTO, H. W.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 111 (1992).
3. GASSON, P. C.: „Geometry of Spacial Forms”, Ellis Horwood, Chichester, 1983. p. ix-x.
4. KEPLER, J.: idézi: A. L. MACKAY, „A Dictionary of Scientific Quotations”, Adam Hilger, Bristol, 1991. p. 139.
5. BETHUNE, D. S., MEIJER, G., TANG, W. C., ROSEN, H. J., GOLDEN, W. G., SEKI, H., BROWN, C. A., DE VRIES, M. S.: *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 181 (1991).
6. JOHNSON, R. D., MEIJER, G., BETHUNE, D. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8983 (1990).
7. HEDBERG, K., HEDBERG, L., BETHUNE, D. S., BROWN, C. A., DORN, H. C., JOHNSON, R. D., DE VRIES, M.: *Science*, **254**, 410 (1991).
8. DAVID, W. I. F., IBBERTSON, R. M., MATTHEWMAN, J. C., PRASSIDES, K., DENNIS, T. J. S., HARE, J. P., KROTO, H. W., TAYLOR, R., WALTON, D. R. M.: *Nature*, **353**, 147 (1991).
9. BÜRGI, H.-B., BLANC, E., SCHWARZENBACH, D., LIU, S., LU, Y.-J., KAPPES, M. M., IBERS, J. A.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 640 (1992).
10. HASSER, M., ALMLÖF, J., SCUSERIA, G. E.: „University of Minnesota Supercomputer Institute Research Report” UMSI91/142, May 1991.
11. FRANKS, F.: „Polywater”, The MIT Press, Cambridge, MA, 1981.
12. HOFFMANN, R. in L. V. VILKOV, V. S. MASTRYUKOV, N. I. SADOVA: „Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules” MIR, Moscow, 1983.
13. HARMONY, M. D.: *Acc. Chem. Res.*, **25**, 321 (1990).
14. COULSON, C. A.: „The Shape and Structure of Molecules”, Oxford University Press, 1973.
15. KEPLER, J.: „Strena, seu De Nive Sexangula”, 1611. Angol fordítása: „The Sixcornered Snowflake”, Clarendon Press, Oxford, 1966.

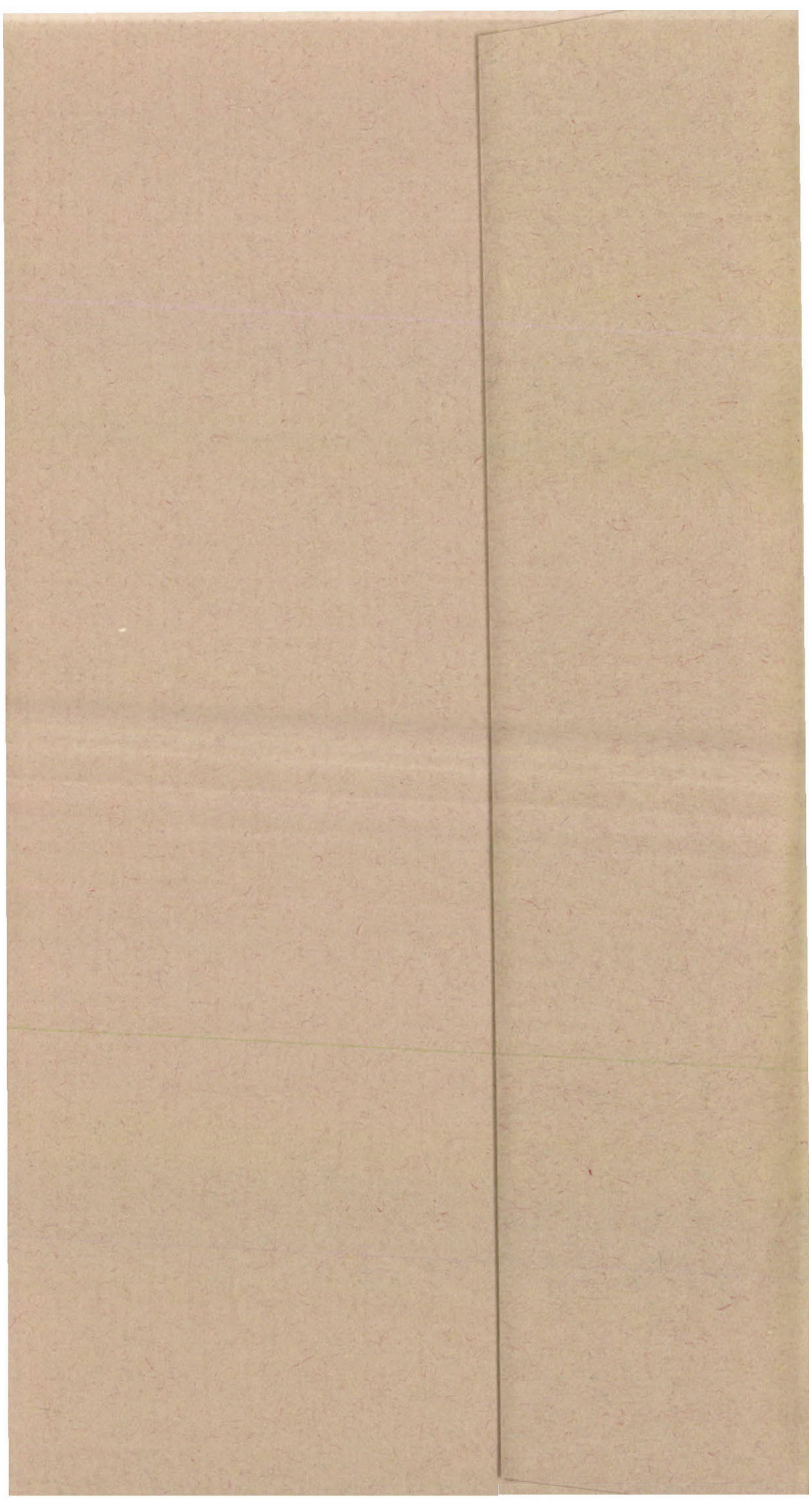
16. DEMOCRITOS [of Abdera] idézi A. L. MACKAY: „A Dictionary of Scientific Quotations”, Adam Hilger, Bristol, 1991. p. 71.
17. DALTON, J.: Manchester Memoirs, 6 (1805).
18. FULLER, R. B.: „Synergetics: Explorations in the Geometry of Thinking”, Macmillan Publ. Co., New York, 1975.
19. GAY-LUSSAC, J. L.: Memoires de la Societé d'Aroueil, **2**, 207 (1888).
20. RAMSAY, O. B.: „Stereochemistry”, Heyden, London, 1981.
21. PATERNÒ, E.: Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. **VI**, 115, (1869).
22. NATTA, G., FARINA M.: „Stereochemistry”, Longman, London, 1972.
23. HASSEL, O.: Tidsskr. Kjemi Bergv. Metall. **3**, 32 (1943). Angol fordítás: **30**, 25 (1970).
24. LEWIS, G. N.: J. Am Chem. Soc., **38**, 762 (1916).
25. GILLESPIE, R. J., HARGITTAI, I.: „The VSEPR Model of Molecular Geometry”, Allyn & Bacon, Boston, 1991.
26. MURRAY-RUST, P. in J. GOODFELLOW, D. S. MOSS (eds.): „Computer Modelling of Biomolecular Processes”, Ellis Horwood, New York, 1992, p. 19.
27. PAULING, L.: „The Nature of the Chemical Bond”, Cornell University Press, First Edition, 1939.
28. ALLEN, F. H. in DOMENICANO, A., HARGITTAI, I. (eds.): „Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance”, Oxford University Press, 1992. p. 355.
29. „Structure Data of Free Polyatomic Molecules”. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series Volumes II/7, II/15, and II/21. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1976, 1987, 1992.
30. DOMENICANO, A., HARGITTAI, I. (eds.): „Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance”, Oxford University Press, 1992.
31. GRIMMER, A.-R. in J. A. TOSSELL (ed): „Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure”, Kluwer, Dordrecht, 1993, pp. 191—201.
32. BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys., **23**, 1219 (1955).
33. KUCHITSU, K. in DOMENICANO, A., HARGITTAI I. (eds.): „Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance”, Oxford University Press, 1992. p. 14.
34. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: Int. J. Quant. Chem., **44**, 1057 (1992.)

35. VAJDA, E., HARGITTAI, M., HARGITTAI, I., TREMMEL, J., BRUNVOLL, J.: *Inorg. Chem.*, **26**, 1171 (1987).
36. HARGITTAI, M., KOLONITS, M., KNAUSZ, D., HARGITTAI, I.: *J. Chem Phys.*, **96**, 8980 (1992).
37. HARGITTAI, M., TREMMEL, J., HARGITTAI, I.: *Inorg. Chem.*, **25**, 3163 (1986).
38. HARGITTAI, M., SUBBOTINA, N. YU., KOLONITS, M., GERSHIKOV, A. G.: *J. Chem. Phys.*, **94**, 7278 (1991).
39. SPIRIDONOV, V. P., GERSHIKOV, A. G., ZASORIN, E. Z., BUTAYEV, B. S. in I. HARGITTAI, W. J. ORVILLE-THOMAS (eds.): „Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances”, Elsevier, Amsterdam, 1981.
40. GERSHIKOV, A. G.: *Zh. Strukt. Khim.*, **25**[4], 30 (1984).
41. GERSHIKOV, A. G.: *Khim. Fiz.*, **1**, 587 (1992).
42. BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.*, **70**, 4581 (1979).
43. SEJO, L., BARANDIARAN, Z., HUZINAGA, S.: *J. Chem. Phys.*, **94**, 3762 (1991).
44. KAUPP, M., SCHLEYER, P. v. R., STOLL, H., PREUSS, H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6012 (1991).
45. HARGITTAI, I., SCHULTZ, G., TREMMEL, J., KAGRAMANOV, N. D., MALTSEV, A. K., NEFEDOV, O. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2895 (1983).
46. GERSHIKOV, A. G., SUBBOTINA, N. YU., HARGITTAI, M.: *J. Mol. Spectrosc.*, **143**, 293 (1990).
47. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I. in J. LAANE, M. DAKKOURI, B. VAN DER VEKEN, H. OBERHAMMER (eds.): *Structures and Conformations of Non-rigid Molecules. NATO ASI Series C.: Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 410, pp. 465—489, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1993.
48. LEVINE, R. D.: *J. Phys. Chem.*, **94**, 8872 (1990).
49. LEGON, A. C. in S. M. ROBERTS (ed.): „Molecular Recognition: Chemical and Biological Problems”, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992, p. 1.
50. HARGITTAI, I., HEDBERG, K.: *J. C. S. Chem. Commun.*, 1499 (1971).
51. HARGITTAI, I., BRUNVOLL, J., SONODA, T.: beküldés előtt.
52. SCHULTZ, G., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 4966 (1993).
53. KITANO, M., KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 67 (1974).

54. DUFFY, E. M., SEVERANCE, D. L. JORGENSEN, W. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7535 (1992).
55. GUO, H., KARPLUS, M.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 7273 (1992).
56. VAJDA, E., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 70 (1993).
57. VAJDA, E., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 5843 (1992).
58. CSÁKVÁRI, E., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.* **96**, 5837 (1992).
59. BORISENKO, K. B., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 4080 (1993).
60. BOCK, C. W., HARGITTAI, I.: *Struct. Chem.* **5**, 307 (1994).
61. BORISENKO, K. B., BOCK, C. W., HARGITTAI, I.: *J. Phys. Chem.* **98**, 1442 (1994).
62. PORTALONE, G., SCHULTZ, G., DOMENICANO, A., HARGITTAI, I.: *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 482 (1992).
63. DOMENICANO, A., SCHULTZ, G., HARGITTAI, I., COLAPIETRO, M., PORTALONE, G., GEORGE, P., BOCK, C. W.: *Struct. Chem.*, **1**, 107 (1990).
64. BERTOLASI, V., GILLI, P., FERRETTI, V., GILLI, G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4917 (1991).
65. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: *Phys. Chem. Minerals*, **14**, 413 (1987).
66. BERNSTEIN, J. in DOMENICANO, A., HARGITTAI, I. (eds.): „Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance”, Oxford University Press, 1992, p. 469.
67. SCHARFENBERG, P., HARGITTAI, I.: *J. Mol. Struct.*, **112**, 65 (1984).
68. KITAIGORODSKII, A. I. in R. BRILL, R. MASON (eds.): „Advances in Structure Research by Diffraction Methods”, Vol. 3. Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 173.
69. HARGITTAI, I., KÁLMÁN, A. (guest eds.): „A. I. Kitaigorodskii Memorial Issue on Molecular Crystal Chemistry”, *Acta Chim. Hung. — Models in Chemistry*, Vol. **130**, Nos. 2 and 3, 1993.
70. DOMENICANO, A., HARGITTAI, I.: *Acta Chim. Hung. — Models in Chemistry*, **130**, 347 (1993).
71. HARGITTAI M., JANCSÓ G.: *Z. Naturforsch.*, **48A**, 1000 (1993)
72. DESIRAJU, G. N.: „Crystal Engineering: The Design of Organic Solids”, Elsevier, Amsterdam, 1989.
73. 2nd Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Vicksburg, MS, 1993.
74. JEFFREY, G. A., SAENGER, W.: „Hydrogen Bonding in Biological Structures”, Springer-Verlag, Berlin 1991.

75. SWIFT, J.: „Gulliver Lilliputban”, Artia, Praga, é. n.
76. MADDUX, J.: *Nature*, **335**, 201 (1988).
77. XVI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Beijing, 1993.
78. MATHIAS, J. P., SETO, C. T., ZERKOWSKI, J. A., WHITESIDES, G. M. in S. M. ROBERTS (ed.): „Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II.”, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992, p. 35.
79. WELLS, A. F.: „Structural Inorganic Chemistry”, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984.
80. ROBERTS, S. M. in S. M. ROBERTS (ed.): „Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II.”, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992 (Preface).
81. LEHN, J.-M.: *Science*, **227**, 849 (1985).
82. LEHN, J.-M.: *J. Inc. Phenom.*, **6**, 351 (1988).
83. LEHN, J.-M.: *Science*, **260**, 1762 (1993).

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó és Nyomda igazgatója
A nyomdai munkálatokat
az Akadémiai Kiadó és Nyomda végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1995
Nyomdai táskaszám: 24322
Felelős szerkesztő: Balassa Éva
Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa
Kiadványszám: 1-95-56
Megjelent 3 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0236-6258



Ára: 224,— Ft 12% áfával